

WEST

Generate Collection

Print

L1: Entry 36 of 60

File: DWPI

Nov 4, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1999-029102

DERWENT-WEEK: 199946

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New polycarbonate(s), for paints, adhesives, etc. - contain a mixture of diol residual groups

PRIORITY-DATA: 1997JP-0118842 (April 21, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10292037 A	November 4, 1998		005	C08G064/02

INT-CL (IPC): C08 G 18/44; C08 G 63/64; C08 G 64/02; C08 G 64/30; C08 G 69/00; C09 D 169/00; C09 J 169/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10292037A

BASIC-ABSTRACT:

Polycarbonates comprise repeated units of formula (I), where diol unit A comprises diol residual gps. of formula (II) and formula (III) and mol ratio of (III)/(II) is 5/95 - 45/55.

-(CO-O-A-O)- (I) -(CH₂)₆- (II) -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- (III)

USE - Used in paints and adhesives and raw material for PU and polyester elastomer, etc..

ADVANTAGE - Product excels in hydrolysis resistance, low temp. performance, cold resistance, softness and mechanical properties.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-292037

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 64/02

C 0 8 G 64/02

18/44

18/44

Z

63/64

63/64

64/30

64/30

69/00

69/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-118842

(22)出願日

平成9年(1997)4月21日

(71)出願人 000219266

東レ・デュボン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72)発明者 伊藤 晋悟

滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・

デュボン株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 梅澤 正夫

滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・

デュボン株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 弁理士 香川 幹雄

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート

(57)【要約】

【課題】 耐加水分解性、低温特性、耐寒性、柔軟性および力学的性質がすぐれたポリウレタン、ポリアミドエラストマーおよびポリエステルエラストマーなどを形成するための原料や、塗料、接着剤などの構成材料として好適な特性を有する新規なポリカーボネートを提供する。

【解決手段】 本発明のポリカーボネートは、繰返し単位を構成するジオール単位が1, 6-ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコールの残基からなり、ネオペンチルグリコール残基/1, 6-ヘキサンジオール残基のモル比が5/95~45/55の範囲にあることを特徴とする。

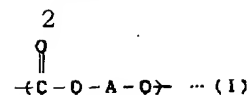
1

【特許請求の範囲】

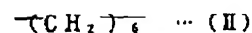
【請求項1】 下記一般式(I)で示される繰返し単位からなるポリカーボネートであって、この繰返し単位を構成するジオール単位Aが下記一般式(II)および(III)で示されるジオール残基からなり、前記ジオール残基(III)/(II)のモル比が5/95~45/55の範囲にあることを特徴とするポリカーボネート。

【化1】

*

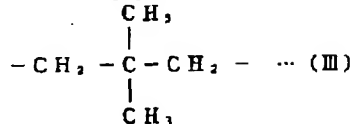


【化2】



*

【化3】



【請求項2】 分子量が300~30000の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート。

【請求項3】 分子末端が水酸基であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリカーボネート。

【請求項4】 ポリウレタン原料として使用されることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリカーボネート。

【請求項5】 ポリアミドエラストマー原料として使用されることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリカーボネート。

【請求項6】 ポリエステルエラストマー原料として使用されることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリカーボネート。

【請求項7】 塗料の構成材料として使用されることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリカーボネート。

【請求項8】 接着剤の構成材料として使用されることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリカーボネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なポリカーボネートに関するものであり、さらに詳しくは、耐加水分解性、低温特性、耐寒性、柔軟性および力学的性質がすぐれたポリウレタン、ポリアミドエラストマーおよびポリエステルエラストマーなどを形成するための原料や、塗料、接着剤などの構成材料として好適な特性を有する新規なポリカーボネートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のポリウレタンの製造原料としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどのポリオールと、ポリイソシアネートとの組合わせが一般的であり、これらにさらに必要に応じて活性水素を有する低分子化合物を添加して反応させることにより、ポリウレタンが製造されていた。

※【0003】しかるに、ポリエーテル成分としてポリエステルポリオールを使用したポリウレタンは、耐加水分解性に劣ることに起因して、比較的短時間で成形品表面が粘着性を帯びたり、成形品表面に亀裂を生じたりするという欠点があり、そのために使用条件がかなり制限されるという不具合があった。

【0004】また、ポリエーテル成分としてポリエステルポリオールの代わりにポリエーテルポリオールを使用したポリウレタンは、耐加水分解性については改善されるものの、反面耐酸化劣化性がきわめて劣るばかりか、耐摩耗性、耐油性および耐溶剤性などの特性も劣るという問題があった。

【0005】さらに、上記の問題点を改良したポリウレタンとしては、ポリオール成分として耐加水分解性のすぐれたポリカーボネートポリオール、具体的には1, 6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られる1, 6-ヘキサンジオールポリカーボネートを使用したポリウレタンが知られているが、このポリウレタンは、耐加水分解性、耐酸化劣化性、耐摩耗性、耐油性および耐溶剤性などについては改善されるものの、凝固点が約46℃と高いことに起因して、硬くしかも低温特性および耐寒性が劣るという欠点を有していた。

【0006】すなわち、ポリオール成分として1, 6-ヘキサンジオールポリカーボネートを使用したポリウレタンは、結晶化傾向が大きいと、ソフトセグメント成分が結晶硬化を起こして弾性が損なわれ易く、特に寒冷時において回復性が低下するという問題を有していたのである。

【0007】したがって、特に耐加水分解性などのすぐれた特性を保持すると共に、柔軟性、低温特性および耐寒性にすぐれたポリウレタンを与えることのできるポリウレタン形成原料、特にポリカーボネートの実現が従来から望まれていた。

【0008】

※50 【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従

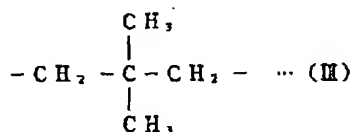
来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0009】したがって、本発明の目的は、耐加水分解性、低温特性、耐寒性、柔軟性および力学的性質がすぐれたポリウレタン、ポリアミドエラストマーおよびポリエステルエラストマーなどを形成するための原料や、塗料、接着剤などの構成材料として好適な特性を有する新規なポリカーボネートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明のポリカーボネートは、下記一般式(I)*

【化6】



なお、本発明のポリカーボネートは、分子量が300～3000の範囲にあること、分子末端が水酸基であること、ポリウレタン原料として使用されること、ポリアミドエラストマー原料として使用されること、ポリエステルエラストマー原料として使用されること、塗料の構成材料として使用されること、および接着剤の構成材料として使用されることが望ましい条件であり、これら各条件を満たす場合には、それぞれの条件に応じた格別の効果を期待することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のポリカーボネートは、ポリオール成分として1, 6-ヘキサジオールおよびネオペンチルグリコールの混合物を用い、このポリオール成分とカーボネート化合物とをエステル交換反応、重縮合させることにより製造されたものであり、上記一般式(I)で示される繰返し単位からなるものである。

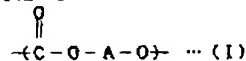
【0013】ここで、上記一般式(I)におけるジオール単位Aのなかで、上記一般式(II)は1, 6-ヘキサジオールから導かれたジオール残基を、また上記一般式(III)はネオペンチルグリコールから導かれたジオール残基を示し、1, 6-ヘキサジオールとネオペンチルグリコールの混合物の重合形式は、ランダム共重合およびブロック共重合のいずれであっても構わない。

【0014】そして、上記ジオール残基(III)/(I)のモル比は、5/95～45/55、とくに10/90～30/70の範囲であることが好ましく、この範囲内であれば、ポリカーボネート自体の低温特性および柔軟性がすぐれ、かつ耐加水分解性および力学的強度も好適に確保することが可能であるが、前記範囲を外れる場合には、低温特性および柔軟性のいずれかまたは両者が損なわれるため好ましくない。

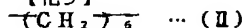
*で示される繰返し単位からなるポリカーボネートであって、この繰返し単位を構成するジオール単位Aが下記一般式(II)および(III)で示されるジオール残基からなり、前記ジオール残基(III)/(II)のモル比が5/95～45/55の範囲にあることを特徴とする。

【0011】

【化4】



【化5】



※【0015】なお、ポリオール成分は、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、上記1, 6-ヘキサジオールおよびネオペンチルグリコール以外に、例えば1, 5-ペンタンジオール、カプロラクトンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオールおよび1, 9-ノナンジオールなどの他のポリオール成分を含有することができる。

【0016】また、カーボネート化合物としては、芳香族カーボネート化合物および脂肪族カーボネート化合物であればとくに制限なく使用することができるが、なかでもジフェニルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートの使用が好適である。

【0017】本発明のポリカーボネートの製造方法についてはとくに制限がなく、公知の方法が適用できるが、例えばnモルのカーボネート化合物に対し、(n+1)モルのポリオール化合物混合物を添加し、熱および触媒の存在下でエステル交換反応、重縮合させ、還流条件下に生成するアルコールを連続除去する方法が代表的である。

【0018】この場合に、ホスゲンまたはクロルホルム酸エステルなどを添加して反応させるのも望ましい方法である。

【0019】重縮合触媒としては、広範囲のものが使用し得るが、好適なものとしては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチ

タンなどのチタン化合物、ジ-n-ブチルスズオキサイド、ジ-n-ブチルスズジラウリレート、ジブチルスズジアセテートなどのスズ化合物、およびマグネシウム、カルシウム、亜鉛などの酢酸塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組合わせなどを挙げることができる。

【0020】なお、これらの触媒の使用量は、生成する全ポリカーボネートに対し、5～500ppmの範囲であることが望ましい。また、ジフェニルカーボネートを使用してポリカーボネートを重縮合する場合には、触媒の使用を省略することができる。

【0021】このような製造方法により、所望の分子量を有するポリカーボネートを製造することができる。そして、ポリカーボネートの分子量は300～30000、とくに600～20000の範囲にあることが望ましいが、もちろん得られるポリカーボネートの用途に応じて適当な分子量が設定されるべきである。ただし、分子量が300未満では耐寒性、低温特性が不良となり、30000を越えると力学的性質が低下する傾向となるため好ましくない。

【0022】また、得られるポリカーボネートは、これをポリウレタン原料に使用することを考慮すると、その分子末端が水酸基であることが好ましい。ポリカーボネート中に存在する水酸基の数は、ポリカーボネートの用途により異なり一概には決められないが、一分子当り2個以上、とくに2～3個の範囲にあるものが、最も多くの用途に適用することができて好適である。

【0023】本発明のポリカーボネートは、ポリウレタン、ポリアミドエラストマーおよびポリエステルエラストマーなどの原料、塗料や接着剤の構成材料およびその他の種々の用途に適用することができ、いずれの場合にも耐加水分解性、低温特性、耐寒性、柔軟性、および力学的特性がすぐれるというすぐれた性能を発揮するため、新規な高性能素材としての活用が期待できる。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明の構成および効果をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】【実施例1】攪拌機、温度計および10段の目皿蒸留塔を備えた2リットルの丸底フラスコに、ジメチルカーボネート903g、1, 6-ヘキサジオール509g、ネオペンチルグリコール62.4g、および触媒としてのテトラブチルチタネート0.1gを仕込み、常圧下ジメチルカーボネートの沸騰条件で反応を行い、留出するメタノールを留去した。メタノールの留出が終了するまで反応を続けた後、さらに過剰のジメチルカーボネートを30mmHgの減圧下で留出させることにより反応物を得た。

【0026】上記で得られた反応物514g、1, 6-ヘキサジオール127.4gを、攪拌機、温度計およ

び留出管を備えた1リットルの丸底フラスコに入れ、200℃で反応を行った。この場合、反応初期に多量のメタノールが留出した。メタノールの留出がほとんど終わったところで、10mmHgの減圧下にさらにメタノールを強制留出させて反応を終了した。

【0027】得られたポリカーボネートは、分子量：約10000、水酸基価：57、色相（APHA）：80であった。また、重クロロホルム溶液中、ヘキサメチルジシクロヘキサンを対照化合物としてプロトンNMRを測定したところ、ネオペンチルグリコールのメチル基の水素：0.9ppm、ネオペンチルグリコールおよび1, 6-ヘキサジオールの酸素原子に隣接するメチレン基の水素：4.1ppmに共鳴ピークを示し、これらの積分値からネオペンチルグリコール残基/1, 6-ヘキサジオール残基のモル比を計算すると7/93であった。

【0028】また、このポリカーボネートをポリオール成分として用い、ポリイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタンは、耐加水分解性、低温特性、耐寒性、柔軟性および力学的特性が均衡にすぐれるものであった。

【0029】【実施例2】攪拌機、温度計および10段の目皿蒸留塔を備えた2リットルの丸底フラスコに、ジメチルカーボネート954g、1, 6-ヘキサジオール343g、およびネオペンチルグリコール202gを仕込み、190℃で反応を行って、留出するメタノールを留去した。温度を徐々に210℃から220℃に上げ、メタノールの留出がほとんど終わったところで、10mmHgの減圧下、210～220℃の温度でさらにメタノールを留出させて反応を終了した。

【0030】得られたポリカーボネートは、分子量：約12000、水酸基価：56、色相（APHA）：60であった。また、重クロロホルム溶液中、ヘキサメチルジシクロヘキサンを対照化合物としてプロトンNMRを測定したところ、ネオペンチルグリコールのメチル基の水素：0.9ppm、ネオペンチルグリコールおよび1, 6-ヘキサジオールの酸素原子に隣接するメチレン基の水素：4.1ppmに共鳴ピークを示し、これらの積分値からネオペンチルグリコール残基/1, 6-ヘキサジオール残基のモル比を計算すると33/67であった。

【0031】また、このポリカーボネートをポリオール成分として用い、ポリイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタンは、耐加水分解性、低温特性、耐寒性、柔軟性および力学的特性が均衡にすぐれるものであった。

【0032】

【発明の効果】本発明のポリカーボネートは、ポリウレタン、ポリアミドエラストマーおよびポリエステルエラストマーなどの原料、塗料や接着剤の構成材料およびそ

他の種々の用途に適用することができ、いずれの場合
にも耐加水分解性、低温特性、耐寒性、柔軟性、および

力学的特性がすぐれるというすぐれた性能を発揮するた
め、新規な高性能素材としての活用が期待できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 169/00

C 0 9 D 169/00

C 0 9 J 169/00

C 0 9 J 169/00